

## CH 伸縮振動領域の非調和振動解析による ベンジルメチルエーテルのコンフォメーションの研究

(福岡大院・理<sup>1</sup>, 理研・杉田理論分子科学<sup>2</sup>)

○西園 晃平<sup>1</sup>, 山田 勇治<sup>1</sup>, 仁部 芳則<sup>1</sup>, 八木 清<sup>2</sup>

### Study on the conformation of benzyl methyl ether with the anharmonic vibrational analysis of the CH stretching vibration region

(Fukuoka Univ.<sup>1</sup>, RIKEN<sup>2</sup>) ○Kohei Nishizono<sup>1</sup>, Yuji Yamada<sup>1</sup>, Yoshinori Nibu<sup>1</sup>, Kiyoshi Yagi<sup>2</sup>

**【序】** 有機化合物における単結合のエーテル基のコンフォメーションを決める因子として、超共役などの分子内軌道間相互作用や分子内水素結合、CH $\cdots\pi$ 相互作用などが挙げられる。これらの分子内相互作用によるエーテル基のコンフォメーションの安定性を議論するため、ベンジルメチルエーテル(BME)を対象とした。これまで当研究室では、超音速ジェット中の冷却された BME 単量体

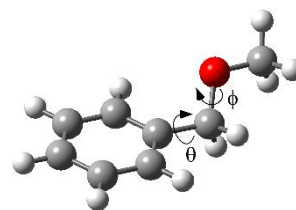


Fig.1 : BME の 2 つの二面角

について、レーザー誘起蛍光(LIF)法及び UV-UV ホールバーニング分光法を用いて電子スペクトルを測定した。その結果、Fig.1 に示した二つの二面角( $\theta$ ,  $\phi$ )に関して Fig.2 に示すような 3 つの配座異性体が存在することを明らかにし、二面

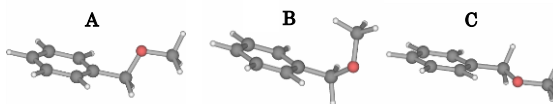


Fig.2 : BME の 3 つの配座異性体

角  $\phi$  に関して *gauche* 体だけではなく *trans* 体も局所安定構造として存在することが分かった。しかし、CH 伸縮振動領域における赤外スペクトルの解析からはメチル基内部回転やフェルミ共鳴などに起因する複雑な振動構造が観測され、異性体の決定的な帰属を行うことが出来なかった[1]。

昨年、我々はこの問題を解決するため、BME の末端部分であるメチル基を重水素置換し、振動スペクトルの簡略化をはかった[2]。BME の重水素置換体(BME-d<sub>3</sub>)に蛍光検出赤外分光(FDIR)法を適用し CH 伸縮振動領域の赤外スペクトルを測定し、無置換体(BME-d<sub>0</sub>)との比較から振動バンドの帰属を試みた。Fig.3 に示すように、重水素置換による BME-d<sub>0</sub> の振動バンドの一部が消失することを確認し、振動スペクトルを簡略化することができた。しかし、量子化学計算による調和振動解析との比較からはやはり詳しい帰属に至ることは出来なかった。その原因として、CH 伸縮振動領域ではモード間の非調和カップリングが強く作用するため、BME-d<sub>3</sub>においても基準振動に加えて非調和性による複雑な振動構造が出現したことが原因であると考えられる。

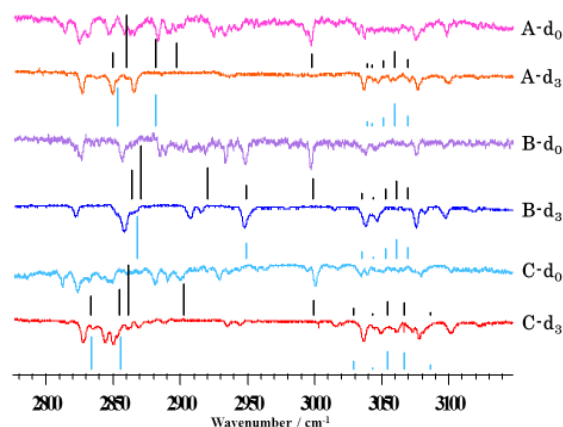


Fig.3 : BME-d<sub>0</sub> と BME-d<sub>3</sub> 単量体(A-C)の CH 伸縮振動領域における FDIR スペクトル。図中のスティックスペクトルは Fig.2 で示した構造における振動スペクトル(B3LYP/6-311++G(d,p))

そこで本研究では、単量体構造の帰属を確かめるために非調和振動解析を行い、非調和性まで

考慮した CH 伸縮振動領域における赤外スペクトルを計算した。

**【手法】** 試料の BME を背圧約 3 atm の He 気体と共に超音速ジェットとして噴出し、波長可変の紫外光を照射し、電子遷移による蛍光を検出することで LIF スペクトルを測定した。また、観測された電子スペクトルの各バンド強度を観測しながら、紫外光より前に赤外光を波長掃引することで FDIR スペクトルを測定した。BME-d<sub>3</sub> 単量体の 3 つの配座異性体に対して、八木らが開発した非調和振動解析ソフト SINDO を用いて解析を行った[3]。この手法は量子化学計算により非調和ポテンシャルエネルギー曲面を求め、基準振動座標の 4 次の項まで考慮したポテンシャル(QFF: Quartic Force Field)を生成した。生成したポテンシャルに対し、状態間の相互作用の弱い場合には摂動的に扱い、強い場合には配置間相互作用で扱う擬縮退摂動理論(QDPT)を振動計算に取り入れた振動擬縮退摂動理論(VQDPT: Vibrational Quasi-Degenerate Perturbation Theory)を適用し、振動状態を計算した[4]。ポテンシャル生成のための量子化学計算は 2 つの計算レベル( $\omega$ B97x-D, B3LYP)と基底関数として 6-311++G(d,p)を使用した。

**【結果と考察】** Fig.4 に BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトルと  $\omega$ B97x-D 汎関数で得られた 異性体 A~C の非調和振動計算との比較を示す。異性体 B に対し、メチレン基由来の振動が予想される 2800cm<sup>-1</sup>~2950cm<sup>-1</sup> 領域において、3 体項まで考慮した非調和計算が実測スペクトルのバンド強度及び振動パターンをよく再現している。全ての異性体の実測スペクトルではフェニル基の振動パターンがほぼ同じ様相を示すのに対して、非調和振動解析では大きく異性体に依存する。この原因については現在検討中である。Fig.5 に B3LYP 汎関数で得られた非調和振動解析との比較を示す。CH 伸縮振動領域における非調和振動解析は Fig.4 に示した  $\omega$ B97x-D 汎関数による非調和振動計算に比べ再現性が悪く、この系のポテンシャル作成には不向きな汎関数であると考えられる。現在行っている解析を含め、より詳しい帰属については本討論会にて述べる。

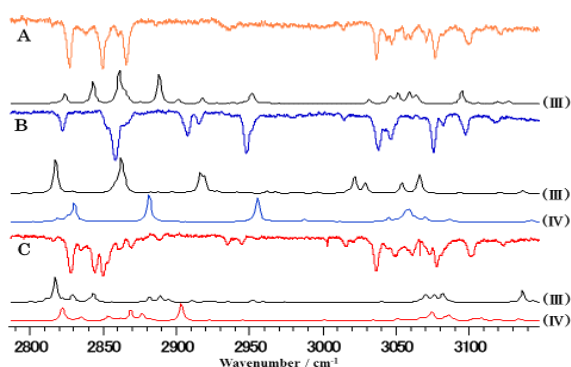


Fig.4 : CH 伸縮振動領域における BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトルと非調和振動計算の比較。図中の(III)は 3 体項、(IV)は 4 体項までを考慮した計算スペクトル( $\omega$ B97x-D/6-311++G(d,p))

#### 【参考文献】

- [1] 佐々木寛子, 加納麻衣, 山田勇治, 仁部芳則 第 6 回分子科学討論会 2012(東京) 2P019
- [2] 西菌晃平, 山田勇治, 仁部芳則 第 9 回分子科学討論会 2015(東京) 4P002
- [3] K. Yagi, SINDO is a suit of programs including a PES generator and solver of the vibrational many-body problem developed by K. Yagi (Univ. of Tokyo).
- [4] K. Yagi, et al, Phys. Chem. Chem. Phys. 10, 1781 (2008)

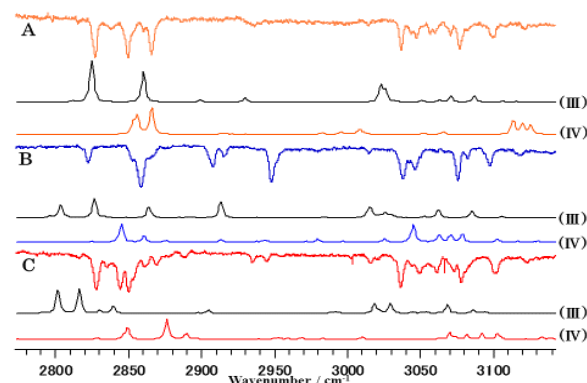


Fig.5 : CH 伸縮振動領域における BME-d<sub>3</sub> 単量体の FDIR スペクトルと非調和振動計算の比較。図中の(III)は 3 体項、(IV)は 4 体項までを考慮した計算スペクトル(B3LYP/6-311++G(d,p))